(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-306583 (P2002-306583A)

(43)公開日 平成14年10月22日(2002.10.22)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコート*(参考)

A 6 1 L 9/01

A61L 9/01

H 4C080

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-116822(P2001-116822) (71)出願人 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 (72)発明者 田中 成佳 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 完所内 (72)発明者 辻井 善明 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 不正本

究所内

(74)代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 消臭剤

(57)【要約】

【課題】 それ自身の臭気が低く、且つアミン類及びメルカプタン類及び低級脂肪酸の臭気に対して優れた消臭効果を示す消臭剤を提供する。

【解決手段】 ピルビン酸、グリオキシル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに水を含有し、特定のpH緩衝能を有する消臭剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ピルビン酸、グリオキシル酸及びそれら の塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに水を 含有し、下記に示される測定法によるpH変動値が生 0. 3の範囲にある消臭剤。

1

消臭剤から、ピルビン酸、グリ オキシル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種 の化合物の合計量が5ミリモル/リットルで、25℃で の p 日が約7の試験用消臭剤を調製する。このときの p Hを初期pHとする。この試験用消臭剤50mlに、 0. 1 N塩酸水溶液又は0. 1 N水酸化ナトリウム水溶 液 O. O 5 m 1 を加え、2 5 ℃における p H を測定し、 このpHを終期pHとする。pH変動値は、下記の式に 従い求める。

p H 変動値= (初期 p H) - (終期 p H)

【請求項2】 有機二塩基酸及び/又はその塩を含有す る請求項1記載の消臭剤。

【請求項3】 有機二塩基酸の25℃における第1番目 の酸解離指数と第2番目の酸解離指数の差が1.7以上 である請求項2記載の消臭剤。

【請求項4】 有機二塩基酸の25℃における第2番目 の酸解離指数が6~8である請求頃2又は3記載の消臭 剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、低級脂肪酸類、ア ミン類及びメルカプタン類等の臭気を有効に除去しうる 消臭剤に関する。

[0002]

【従来の技術】一般に悪臭は多くの臭気物質の複合臭 で、中でも酢酸やイソ吉草酸等の低級脂肪酸、アンモニ アやトリメチルアミンなどのアミン類及びメチルメルカ プタンなどのメルカプタン類の臭気は政令で悪臭物質に 指定されている。従来、これらの悪臭の消臭にはベタイ ン構造を有する化合物が有効であることが特開昭62-102760号に開示されているが、その効果は十分で ない。また、アミン類やメルカプタン類の消臭にはピル ビン酸エステルが効果的であることが特開平6-121 822号に開示されているが、ピルビン酸エステル自体 独特の芳香を持ち、用途が限定的であった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、消臭 剤自身の特有の臭気が低く、低級脂肪酸やアミン類及び メルカプタン類等の種々の悪臭成分に対して効果の高い 消臭剤を提供することである。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明は、ピルビン酸、 グリオキシル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも 1種の化合物、並びに水を含有し、下記に示される測定 法による p H 変動値が ± 0.3の範囲にある消臭剤を提 50 供するものである。

<pH変動値の測定法>消臭剤から、ピルビン酸、グリ オキシル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種 の化合物の合計量が5ミリモル/リットルで、25℃で のpHが約7の試験用消臭剤を調製する。このときのp Hを初期pHとする。この試験用消臭剤50mlに、 0.1 N塩酸水溶液又は0.1 N水酸化ナトリウム水溶 液0.05mlを加え、25℃におけるpHを測定し、 このpHを終期pHとする。pH変動値は、下記の式に 10 従い求める。

p H変動値= (初期 p H) - (終期 p H)

[0005]

【発明の実施の形態】本発明では、ピルビン酸、グリオ キシル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種の 化合物(以下、ピルビン酸等という)が用いられる。ピ ルビン酸等の含有量は、消臭する悪臭の濃度によって異 なるが、消臭剤中に0.001重量%以上含有されてい れば良く、好ましくは0.01~10.0重量%の範囲 である。

【0006】ピルビン酸等の独特の酸臭は、pHをほぼ 20 中性に保つことで、アミン類やメルカプタン類に対して の消臭効果を損なうことなく抑制できる。

【0007】本発明の消臭剤は、ピルビン酸等を含有し た上で、pHをほぼ中性に保つ作用があればよい。

【0008】すなわち、上記の測定法によるpH変動値 が±0.3、更に±0.1の範囲にあること、すなわち 酸やアルカリに対するpH変動値が何れも±0.3の範 囲にあることが好ましい。このようなpH緩衝能は、例 えば、リン酸水素2カリウムとリン酸水素2ナトリウム 30 からなるミカエリスの緩衝液やリン酸水素2ナトリウム とクエン酸からなるマツキルベイン緩衝液等を用い、こ れらとピルビン酸等を混合することで達成できる。

【0009】また、本発明の消臭剤は、有機二塩基酸及 び/又はその塩を含有する方が好ましく、例示すればフ タル酸水素カリウムと水酸化ナトリウムからなるクラー クラブスの緩衝液等が挙げられる。さらに、有機二塩基 酸は25℃において第1酸解離指数と第二酸解離指数の 差(以下指数差という)が1.7以上の有機二塩基酸が 特に好ましい。

【0010】酸解離指数は、例えばThe Journal of Phy sical Chemistry vol. 68, number6, page1560(1964)記載 の方法(イ)で測定できる。また、より簡便には、京都 電子工業株式会社製の電位差自動滴定装置(例えばAT 310 J等)を用いて測定する方法(ロ)を用いること ができる。また、従来からあるデータを活用してもよ い。例えばコンピュドラッグ(Compudrug)社製のピーケ ーエーベース(pKaBASE)等のデータベース(ハ)によ り、有機二塩基酸を選択することができる。有機二塩基 酸の第1酸解離指数と第2酸解離指数は、方法(イ)~ (ハ) のいずれかの方法により求めればよい。方法

40

(ハ) に従い、具体的な物質とその第1酸解離指数(p *【0011】

K₁)と第2酸解離指数(pK₂)を表1に示す。 【表1】

ľ	有機二塩基酸	pK,	pK ₂	指数差
h	トランスー1, 2ーシクロペンタンジカルボン酸	4.14	5.99	1.85
	-ランス - 1, 2 - シット・ファンフガルホン酸 -ランス - 1, 2 - シックロヘキサンジカルボン酸	4.30	6.06	1.76
	→ランスー1, 2ーシクロヘプタンジカルボン酸	4.30	6.18	1.88
	-ランスー1、2ーシクロオクタンジカルポン酸	4.37	6.24	1.87
1	レスー1、2ーシクロプロパンジカルボン酸	3.56	8.65	3.09
	ンスー1, 2ーシクロブタンジカルボン酸	4.16	8.23	2.07
	レスー1, 2ーシクロペンタンジカルボン酸	4.42	6.57	2.15
	レスー1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸	4.25	6.74	2.49
[レスー1, 2ーシクロヘプタンジカルボン酸	3.87	7.50	3.63
	レスー1, 2ーシクロオクタンジカルポン酸	3.99	7.34	3.35
	3,3-ジメチルーシスー1,2-シクロプロパンジカルボン酸	2.61	8.17	5.56
	2, 3ージメチルコハク酸	3.92	6.00	2.08
	2,3-ジエチルコハク酸	3.52	6.46	2.94
	2, 3ージーtーブチルコハク酸	2.20	10.26	8.06
	!ーエチルー3ーメチルコハク酸	3.20	6.10	2.90
	テトラメチルコハク酸	3.56	7.41	3.85
	アエニルコハク酸	3.78	5.55	1.77
	1,3-ジメチルグルタル酸	3.85	8.45	4.60
	1,3ージエチルグルタル酸	3.67	7.42	3.75
	, 3ージプロピルグルタル酸	3.65	7.48	3.83
	1,3-ジイソプロピルグルタル酸	3.63	7.58	3.95
	ーメチルー3ーエチルグルタル酸	3.62	6.70	3.08
	ーイソプロピルー3ーメチルグルタル酸	3.78	6.92	3.14
	ーtーブチルー3ーメチルグルタル酸 ーエチルー2ー(1ーエチルプロビル)グルタル酸	3.61	7.49	3.88
1	ー ノチャーク・フェール ゲークル 独	2.15	7.31	5.16
13	ーメチルー3ーフェニルグルタル酸 ーエチルー3ーフェニルグルタル酸	4.12	6.17	2.05
100	- エテルー3ーフェールグルタル酸 , 3ージフェニルグルタル酸	3,89	6.95	3.06
13	- フェニル・フルタル酸 ーフェニルー3ープロピルグルタル酸	4.02	6.81	2.79
	ーメチルシクロヘキシルー1, 1ージ酢酸	3.88 3.53	6.94	3.06
13	ーメチルシクロヘキシルー1, 1ージ酢酸	3.49	6.08	3.36 2.59
4	ーメチルシクロヘキシルー1、1ージ酢酸	3.49	6.10	2.61
	クロペンチルー1, 1ージ酢酸	3.80	6.77	2.97
	ーメチルシクロペンチルー1, 1ージ酢酸	3.79	6.74	2.95
	クロヘキシルー1. 1ージ酢酸	3.49	7.08	3.59
2	ーメチルマロン酸	3.05	5.76	2.71
2	ーエチルマロン酸	2.96	5.81	2.85
2	ーイソプロピルマロン酸	2.92	5.88	2.96
2	ーtーブチルマロン酸	2.92	7.04	4.12
	, 2ージメチルマロン酸	3.03	5.73	2.70
	ージエチルマロン酸	2.15	7.42	5.27
	, 2ージプロピルマロン酸	1.86	7.18	5.32
	2ージイソプロビルマロン酸	2.12	8.85	6.73
	ーエチルー2ーメチルマロン酸	2.20	6.65	4.45
2	ーエチルー2ーイソプロピルマロン酸	2.03	8.10	6.07

【0012】また、界面活性剤能を有する化合物とし て、アルキル鎖又はアルケニル鎖の炭素数が8~18の アルキル又はアルケニルコハク酸等が挙げられる。これ らの第1酸解離指数は4.1付近、第2解離指数は6. 1付近(指数差2)である。

【0013】指数差が1.7以上の有機二塩基酸で容易 に合成できるものとしてイソプレン、シクロペンタジエ ン、ミルセン等のジエン化合物とマレイン酸やシトラコ ン酸等のジエノフィル化合物のディールスアルダー反応 50 る。

物が挙げられる。例えば、5ーノルボルネンー2、3ー ジカルボン酸 $(pK_2=6.75, pK_1=4.01:$ 指 数差は2.74) 等が挙げられる。これらの反応物は反 応で新たに生成した二重結合を水素添加したものも使用 することができ、例えばイソプレンとマレイン酸のディ ールズアルダー反応物を水素添加した4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸($pK_2=6.74$ 、 p K₁ = 4. 25:指数差は2. 49) 等が挙げられ

LV

30

【0014】また、その他合成できるものとしてアルキ ルリン酸エステル、酒石酸をアルデヒド、ケトン、ホス ゲンでアセタール化、ケタール化、炭酸エステル化した ものが挙げられる。

【0015】これらの内で、より好ましいものは第2酸 解離指数が $6 \sim 8$ のものであり、具体的にはシスー1, 2ーシクロオクタンジカルボン酸、シスー1, 2ーシク ロヘプタンジカルボン酸、シス-1, 2-シクロヘキサ ンジカルボン酸、シスー1,2-シクロペンタンジカル ボン酸、シスー1, 2-シクロペブタンジカルボン酸、 シスー1, 2-シクロプロパンジカルボン酸、トランス -1, 2-シクロオクタンジカルボン酸、トランス-1, 2-シクロヘプタンジカルボン酸、トランス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチルー1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸、アルキル鎖又はアルケ ニル鎖の炭素数が8~18のアルキル又はアルケニルコ ハク酸等が選ばれる。

【0016】上記有機二塩基酸は塩として緩衝液を形成 するが、対塩としてはアルカリ金属塩、アンモニウム塩 等から選ばれ、好ましくはカリウムやナトリウムのアル カリ金属塩が選ばれる。

【0017】有機二塩基酸及び/又はその塩の含有割合 は、ピルビン酸等の含有量によって異なるが、本発明の 消臭剤中に0.001重量%以上含有されておれば良 く、好ましくは0.1~50.0重量%の範囲である。

【0018】本発明の消臭剤のpH(25℃)は、ほぼ 中性に保つことが好ましく、pH(25°)=6~8の 範囲が消臭効果の点でより好ましい。この範囲のpHと なるように、ピルビン酸及び/又はグリオキシル酸、有 機二塩基酸及び/又はその塩等の比率を調整することが 好ましい。

【0019】また、本発明では、殺菌や抗菌のために、 また繊維消臭用としては処理後の繊維製品からの液体消 臭剤の揮発を容易にして乾燥させやすくするため、エタ ノールを配合することができ、その配合量は1~15重 量%、更に2~12重量%が好ましい。なお、エタノー ルは変性エタノールを使用することができ、特に8-ア セチル化蔗糖変性エタノール又はポリオキシエチレンア ルキルエーテル硫酸ナトリウム変性エタノールを用いる ことが好ましい。最も好ましくは、水とエタノールの合 計が本発明の消臭剤の90重量%~99.5重量%を占 めることである。

【0020】また、本発明の消臭剤は、炭素数が8~2 2のアルキル又はアルケニル基を1又は2つ有する陰イ オン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活 性剤又は両性界面活性剤等の界面活性剤を含有すること ができ、陰イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤が 好ましい。陰イオン界面活性剤としては、アルキル又は アルケニル基の炭素数が8~18の陰イオン界面活性剤 であって、具体的にはアルキルベンゼンスルホン酸塩、

アルキル硫酸エステル塩、エチレンオキサイド平均付加 モル数(以下、EOpと表記する)が1,0~20.0 のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル 塩、EOpが1.0~20.0のポリオキシエチレンア ルキルエーテル酢酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩も しくはEOpが0~8.0のポリオキシエチレンアルキ ルスルホコハク酸塩、非イオン界面活性剤としては、ア ルキル又はアルケニル基の炭素数が8~18の非イオン 界面活性剤であって、具体的には、平均糖縮合度が1. $0\sim2$. 0 0 7 0 1 $0\sim4$ 0. 0のポリオキシエチレンアルキルエーテル、EOp が1.0~40.0のポリオキシエチレングリセリド、 ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオ キシエチレンソルビトール脂肪酸エステル及びモノ長鎖 アルキルタイプのアミンオキサイドが挙げられる。これ ら界面活性剤の中でも、空間用スプレー式の消臭剤とし て使用する場合は、炭素数が8~18のアルキル基又は アルケニル基がグルコースの1位の場所に1つ付加し た、グルコース残基の重合が1.2~1.8アルキルグ リコシドを使用することが、後述する香料による効果が 向上され好ましい。また、繊維製品用の消臭剤として使 用する場合は、炭素数が8~18のアルキル基を有する モノアルキルジメチルアミンオキサイドや脂肪酸アミド

【0021】これら界面活性剤の本発明の消臭剤中の配 合量は、0.005~10重量%が好ましく、特に、5 重量%未満が好ましく、更には陰イオン界面活性剤と非 イオン界面活性剤の合計量として0.05~3重量%の 濃度で配合することがより好ましい。

プロピルジメチルアミンオキサイドを用いることが好ま

【0022】本発明には、香料を0.001~2重量 %、より好ましくは0.005~1重量%、最も好まし くは0.01~1重量%配合することで、より好適な消 臭効果を得ることができる。香料は単体香料を使用する ものでもよいが、調合香料を使用することが好ましい。 香料を構成する具体的な香料成分としては、ミント系香 気をもつ香料成分として、1-カルボン、1-メント ン、1-メントール等の他に、天然精油としては、ハッ カオイル、ペパーミントオイル、スペアミントオイル等 が挙げられ、柑橘系香気をもつ香料成分として、リモネ ン、シトラール、ジハイドロミセノール等の他に、天然 精油としては、レモンオイル、オレンジオイル、ライム オイル、グレープフルーツオイル、ベルガモットオイ ル、レモングラスオイル等が挙げられる。またハーブ系 香気をもつ香料成分として、メチルサリシレート、チモ ール、1,8-シネオール、リナロール、シトネロー ル、ゲラニオール、テルピネオール、カンファー等の他 に、天然精油としては、ユーカリプタスオイル、ゼラニ ウムオイル、シトロネラオイル等が挙げられ、ウッディ 50 一系香気をもつ香料成分として、a, b-ピネンの他

に、天然精油としては、ヒノキオイル、セダーオイル、 パインオイル、ヒバオイル等が挙げられる。

【0023】これらの香料成分のうち、1ーカルボン、ゲラニオール、シトラール、チモール、1,8ーシネオール、ペパーミントオイル、スペアミントオイル、レモングラス、ヒバオイルは、抗菌作用を有するため、例えば繊維製品の消臭に使用する場合、繊維に付着した皮脂・汗成分からの細菌等の繁殖による悪臭の発生を抑制するため特に好ましい香料である。本発明では、前記抗菌作用を有する香料成分が全香料成分中の3~100重量%、特に10~100重量%を占めることが好ましい。【0024】なお、香料は、2ーメチルー2,4ージヒドロキシブタン、2ーメチルー2,4ージヒドロキシブタン、2ーメチルー2,4ージヒドロキシブタン、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコールから選ばれる一種以上の化合物に希釈したものを配合することが好ました。

【0025】本発明の消臭剤には、更に可溶化剤として、イソプロパノール等の低級(炭素数3~4)アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の多価アルコール類(炭素数2~12)、pートルエンスルホン酸塩、mーキシレンスルホン酸塩等の芳香族スルホン酸塩類を配合することができる。また、食用の色素、増粘剤等を所望により配合してもよく、メチルパラベン、安息香酸ナトリウム塩、プロキセルBDN等の防腐・防黴剤を配合することが好ましい。

【0026】更に酸化防止剤、防腐剤、色素、紫外線吸収剤等の通常の添加剤を加えることもできる。本発明の消臭剤を用いて、応じて液状、粉状、ゲル状、粒状等の種々の形状の製品を得ることができる。また、本発明の消臭剤は、他の消臭剤と組合わせて用いることもできる。

【0027】本発明の消臭剤をスプレー容器に充填することでスプレー式消臭剤が得られる。スプレー容器としては、例えば、特開昭50-78909号公報の第1図、第3図又は第4図に示されているような、一回の噴霧量が0.2m1~0.5m1程度のミストタイプのスプレー付き容器や、実開平4-37554号公報の第1図に示されているような液垂れ防止性や噴霧の均一性に40優れる蓄圧式トリガーを用いることが良好である。

【0028】本発明の消臭剤は中性で人体に対する安全性が高く、服や靴下やカーペット、ソファー、車のシート、カーテンなど身体と接する可能性のある物品へスプレーしても良く、また、身体に直接スプレーしても良い。また、シートや紙ナプキンに含浸させて使ってもよい。更に本発明の消臭剤は、ごみ箱、生ゴミ、冷蔵庫内の悪臭、下水処理の悪臭、塵芥処理場の悪臭、家畜舎の悪臭等の消臭に利用することができる。

[0029]

【発明の効果】本発明によれば、消臭剤自身の特有の臭気が低く、且つ人体への安全性が高い、低級脂肪酸やアミン類及びメルカプタン類等の種々の悪臭成分に対して効果の高い消臭剤を得ることができる。

[0030]

【実施例】(消臭効果の測定) 悪臭物質として、窒素系 悪臭のアンモニア、硫黄系悪臭のメチルメルカプタン、 低級脂肪酸のイソ吉草酸を用いて消臭効果の測定を行っ た。

【0031】まず、悪臭標準液の調製を以下の様に行いマイクロシリンジで100m1のガラス瓶に注入し、ガラス瓶の中の悪臭濃度をガステックの検知管で測定しブランクとした。その際、アンモニアは市販 28%アンモニア水を 3 倍に希釈したものを 1 マイクロリットル注入した。そのときのブランクのアンモニア濃度は約700 p p mであった。また、メチルメルカプタンは市販メチルメルカプタンアンプル(1μ g $/ 1\mu$ L)を 2μ L注入した。その時のブランクのメチルメルカプタン濃度は約5 p p mであった。また、イソ吉草酸は市販の試薬をそのまま 0.3μ L注入した。その時のブランクのイソ吉草酸濃度は約100 p p mであった。

【0032】 (消臭剤の調製)

参考例1(消臭剤1の調製)

シス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 15g (0.087モル) と 48% 水酸化カリウム水溶液 17g を 50g のイオン交換水に溶かした。その溶液にグリオキシル酸一水和物を 4g (0.044モル) 加え、pH(25%)を7に調整し、全量をイオン交換水で 10g の 10g にして消臭剤 10g として評価した。この消臭剤 10g 円変動値を前記の方法で測定したところ、10g の、10g 水溶液の添加に対して、10g 0.02であった。

【0033】参考例2(消臭剤2の調製)

シス-1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸 15g (0.087モル) と 48%水酸化カリウム水溶液 17g を 50g のイオン交換水に溶かした。その溶液にピルビン酸を 3.9g (0.044モル) 加え、pH (25%) を 7 に調整し、全量をイオン交換水で 100g にして消臭剤 2 として評価した。この消臭剤 2 の pH 変動値を前記の方法で測定したところ、0.1 N塩酸水溶液の添加に対して、0.02であった。

【0034】参考例3(消臭剤3の調製)

参考例1のシス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 15gの代わりに4-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸16. 2g (0. 082モル) 用いた他は 参考例1と同様に消臭剤3を調製し評価した。この消臭剤3のpH変動値を前記の方法で測定したところ、0. 1N塩酸水溶液の添加に対して、0. 03であった。

【0035】参考例4(消臭剤4の調製)

参考例1のシスー1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 15gの代わりにリン酸8g(0.082モル)を用

*3.9重量%水溶液50mg、比較例3としてシスー

1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸15gと48%水

酸化カリウム水溶液17gをイオン交換水に溶解させて

全量を100gにした中性水溶液50mgを用い、実施

例と同様にして消臭効果を比較した。なお、比較例1及

び2の水溶液(消臭剤)のpH変動値を前記の方法で測

定したところ、0.1 N塩酸水溶液の添加に対して、

い、48%水酸化カリウム水溶液の代わりに48%水酸 化ナトリウム水溶液を用いた他は参考例1と同様に消臭 剤4を調製し評価した。この消臭剤4のpH変動値を前 記の方法で測定したところ、0.1N塩酸水溶液の添加 に対して、0.03であった。

【0036】実施例1~4

参考例にて調製した消臭剤1~4の50mgを100m 1のガラス瓶に入れ、ブランクを求めた量と同じ量の悪 臭標準液を投入し、振とう機にて室温で20分間振とう 悪臭濃度を測定し以下の式に従い消臭率を求めた。

消臭率 (%) = [(ブランクの濃度-サンプル中の残存 濃度) /ブランクの濃度]×100。

【0037】また、比較例1としてグリオキシル酸3. 3 重量%水溶液50mg、比較例2としてピルビン酸 *

した(120回/分)。ガステック検知管でガラス瓶内の 10 剤1gを10cm四方の綿布にスプレーし、熟練パネラ

【0038】また、消臭剤自体の匂いをみるため、消臭 -5人で酸臭の有無を、3;強い酸臭、2;酸臭、1; かすかに酸臭、0;無臭の4段階で評価し、その平均値 を求めた。結果を表2にまとめた。

[0039]

0. 4であった。

【表2】

消臭率(%) 布にスプレーした 消奧剤 消臭剤の臭い アンモニア イソ吉草酸 メチルメルカプタン 1 消臭剤1 97 90 80 0 2 消臭剤2 98 85 60 0.5 3 例 消臭剤3 98 91 82 0 4 消奧剤4 95 90 80 O 1 グリオキシル酸 99 0 82 3 2 ピルピン酸 99 0 63 3 較 例 シスー1,2-シクロヘキサン 95 95 11 0 ジカルボン酸カリウム

【0040】表2に示した結果のように、本発明の消臭 剤は消臭剤自体にほとんど匂いはなくまたアンモニア、※

※イソ吉草酸、メチルメルカプタンといったあらゆるタイ プの悪臭に対して高い消臭効果が認められた。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4C080 AA04 AA06 BB02 CC05 CC09 HH03 KK08 LL03 MM14 NN14 QQ01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-306583

(43)Date of publication of application: 22.10.2002

(51)Int.CI.

A61L 9/01

(21)Application number: 2001-116822

(71)Applicant: KAO CORP

(22)Date of filing:

16.04.2001

(72)Inventor: TANAKA SHIGEYOSHI

TSUJII YOSHIAKI

(54) DEODORANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a deodorant which is low in its own odor and exhibits an excellent deodorization effect to the odors of amines, mercaptans and lower fatty acids.

SOLUTION: At least one of the compounds selected from pyruvic acids, glyoxylic acids and their salts as well as the deodorant containing water and having a specific pH buffer capacity.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A deodorizer which has a pH change value by a measuring method which contains at least one sort of compounds chosen from pyruvic acid, glyoxylic acid, and those salts, and water, and is shown below in the range of **0.3.

In the total quantity of at least one sort of compounds chosen from pyruvic acid, glyoxylic acid, and those salts, from a <measuring method of pH change value> deodorizer, pH in 25 ** prepares a deodorizer for an examination of about 7 in 5 millimols / liter. pH at this time is set to pH the first stage. 0.1N hydrochloric acid aqueous solution or 0.05 ml of 0.1N sodium hydroxide solution is added to 50 ml of this deodorizer for an examination, pH at 25 ** is measured, and this pH is set to telophase pH. A pH change value is calculated according to the following formula. PH change value = (initial pH) - (telophase pH)

[Claim 2]The deodorizer containing organic dibasic acid and/or its salt according to claim 1.

[Claim 3] The deodorizer according to claim 2 whose difference of the 1st acid dissociation exponent at 25 ** of organic dibasic acid and the 2nd acid dissociation exponent is 1.7 or more.

[Claim 4] The deodorizer according to claim 2 or 3 whose 2nd acid dissociation exponent at 25 ** of organic dibasic acid is 6-8.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the deodorizer from which bad smells, such as lower fatty acid, amines, and mercaptans, can be removed effectively. [0002]

[Description of the Prior Art]Generally, an offensive odor is a compound smell of much odorant, and the bad smell of mercaptans, such as amines, such as lower fatty acid, such as acetic acid and isovaleric acid, ammonia, and trimethylamine, and methyl mercaptan, is especially specified as the malodorous substance by the government ordinance. Conventionally, although it is indicated by JP,62-102760,A that the compound which has betaine structure is effective in deodorization of these offensive odors, the effect does not have it. [enough] Although it was indicated by JP,H6-121822,A that pyruvic acid ester is effective for deodorization of amines or mercaptans, it had aroma peculiar to pyruvic acid ester itself, and the use was restrictive.

[Problem(s) to be Solved by the Invention]A deodorizer's own characteristic bad smell of SUBJECT of this invention is low, and it is providing the high deodorizer of an effect to various malodorous components, such as lower fatty acid, amines, mercaptans.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention contains at least one sort of compounds chosen from pyruvic acid, glyoxylic acid, and those salts, and water, and provides a deodorizer which has a pH change value by a measuring method shown below in the range of **0.3.

In the total quantity of at least one sort of compounds chosen from pyruvic acid, glyoxylic acid, and those salts, from a <measuring method of pH change value> deodorizer, pH in 25 ** prepares a deodorizer for an examination of about 7 in 5 millimols / liter. pH at this time is set to pH the first stage. 0.1N hydrochloric acid aqueous solution or 0.05 ml of 0.1N sodium hydroxide solution is added to 50 ml of this deodorizer for an examination, pH at 25 ** is measured, and this pH is set to telophase pH. A pH change value is calculated according to the following formula. PH change value = (initial pH) - (telophase pH) [0005]

[Embodiment of the Invention] In this invention, at least one sort of compounds (henceforth pyruvic acid etc.) chosen from pyruvic acid, glyoxylic acid, and those salts are used. Although content, such as pyruvic acid, changes with concentration of the offensive odor which deodorizes, what is necessary is just to contain it 0.001% of the weight or more in the deodorizer, and it is 0.01 to 10.0% of the weight of a range preferably.

[0006]Peculiar acid smells, such as pyruvic acid, are maintaining pH at neutrality mostly, and they can be controlled, without spoiling the deodorant effect over amines or mercaptans.

[0007] The deodorizer of this invention should just have the operation which maintains pH at neutrality mostly, after containing pyruvic acid etc.

[0008] That is, it is preferred that the pH change value by the above-mentioned measuring method is in the range of **0.3 and also **0.1, i.e., all have a pH change value to acid or alkali in the range of **0.3. Such pH buffering ability can be attained by mixing these, pyruvic acid, etc. using the pine kill vein buffer solution etc. which consist of buffer solution, disodium hydrogen-phosphate, and citrate of Michaelis which consists of dibasic potassium phosphate and disodium hydrogen-phosphate, for example.

[0009]It is more desirable for the deodorizer of this invention to contain organic dibasic acid and/or its salt, and if it illustrates, the buffer solution etc. of Clerks RABUSU which consists of acid potassium phthalate and sodium hydroxide will be mentioned. In 25 **, 1.7 or more organic dibasic acid has [especially organic dibasic acid] a preferred difference (henceforth exponent difference) of the 1st acid dissociation exponent and the second acid dissociation exponent.

[0010]An acid dissociation exponent can be measured, for example by method (b) of The Journal of Physical Chemistry vol.68, number6, and page 1560 (1964) description. Method (**) measured using the potential difference automatic titrator by Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd. (for example, AT310J grade) can be used simpler. A certain data may be utilized from the former. For example, organic dibasic acid can be chosen by database (**)s, such as a PKA base (pKaBASE) made from KOMPYU drug (Compudrug). What is necessary is just to ask for the 1st acid dissociation exponent and the 2nd acid dissociation exponent of organic dibasic acid by the method of either method (b) – (**). According to method (**), a concrete substance, its 1st acid dissociation exponent (pK₁), and the

2nd acid dissociation exponent (pK $_2$) are shown in Table 1. [0011]

[Table 1]

有機二塩基酸	pK,	pK ₂	指数差
トランスー1, 2ーシクロペンタンジカルボン酸	4.14	5.99	1.85
トランスー1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸	4.30	6.06	1.76
トランスー1, 2ーシクロヘプタンジカルボン酸	4.30	6.18	1.88
トランスー1, 2ーシクロオクタンジカルボン酸	4.37	6.24	1.87
シスー1、2ーシクロプロパンジカルポン酸	3.56	6.65	3.09
シスー1, 2ーシクロブタンジカルポン酸	4.16	6.23	2.07
シスー1, 2ーシクロペンタンジカルボン酸	4.42	6.57	2.15
シスー1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸	4.25	6.74	2.49
シスー1, 2ーシクロヘプタンジカルボン酸	3.87	7.50	3.63
シスー1、2ーシクロオクタンジカルポン酸	3.99	7.34	3.35
3,3ージメチルーシスー1,2ーシクロプロパンジカルボン酸	_2.61	8.17	5.56
2, 3ージメチルコハク酸	3.92	6.00	2.08
2, 3ージエチルコハク酸	3.52	6.46	2.94
2, 3ージーtーブチルコハク酸	2.20	10.26	8.06
2ーエチルー3ーメチルコハク酸	3.20	6.10	2.90
テトラメチルコハク酸	3.56	7.41	3.85
フェニルコハク酸	3.78	5.55	1.77
3、3ージメチルグルタル酸	3.85	8.45	4.60
3, 3ージエチルグルタル酸	3.67	7.42	3.75
3,3ージプロピルグルタル酸	3.65	7.48	3.83
3、3ージイソプロビルグルタル酸	3.63	7.58	3.95
3-メチル-3-エチルグルタル酸	3.62	6.70	3.08
3ーイソプロビルー3ーメチルグルタル酸	3.78	6.92	3.14
3ーtーブチルー3ーメチルグルタル酸	3.61	7.49	3.88
2-エチル-2-(1-エチルプロピル)グルタル酸 3-メチル-3-フェニルグルタル酸	2.15	7.31	5.16
3ーステルー3ーフェールグルタル酸	4.12	6.17	2.05
3.3ージフェニルグルタル酸	3.89	6.95	3.06
3.3ーシンエールラルタル酸 3ーフェニルー3ープロピルグルタル酸	4.02	6.81	2.79
2-メチルシクロヘキシルー1,1-ジ酢酸	3.88 3.53	6.94	3.06
3-メチルシクロヘキシルー1, 1-シ酢酸	3,49	6.89 6.08	3.36 2.59
3-メテルシッロペインルー1、1-シ酢酸 4-メチルシクロヘキシルー1、1-ジ酢酸	3.49	6.10	2.61
シクロペンチルー1,1ージ酢酸	3.80	6.77	2.97
3ーメチルシクロペンチルー1,1ージ酢酸	3.79	6.74	2.95
シクロヘキシルー1. 1ージ酢酸	3.49	7.08	3.59
2ーメチルマロン酸	3.05	5.76	2.71
2ーエチルマロン酸	2.96	5.81	2.85
2-イソプロピルマロン酸	2.92	5.88	2.96
2-t-ブチルマロン酸	2.92	7.04	4.12
2, 2ージメチルマロン酸	3.03	5.73	2.70
2ージェチルマロン酸	2.15	7.42	5.27
2, 2-ジプロピルマロン酸	1.86	7.18	5.32
2, 2ージイソプロビルマロン酸	2.12	8.85	6.73
2-エチルー2-メチルマロン酸	2.20	6.65	4.45
2-エチルー2-イソプロピルマロン酸	2.03	8.10	6.07

[0012]The carbon number of an alkyl chain or an alkenyl chain is mentioned for alkyl or alkenyl succinic acid of 8–18, etc. as a compound which has surface-active agent ability. These 1st acid dissociation exponent is the 4.1 neighborhoods, and the 2nd dissociation exponent is the 6.1 neighborhoods (exponent difference 2). [0013]The Diels-Alder reaction thing of diene compounds, such as isoprene, a cyclopentadiene, and a myrcene, and dienophile compounds, such as maleic acid and citraconic acid, is mentioned as what exponent difference can compound easily with 1.7 or more organic dibasic acid. For example, 5-norbornene 2,3-dicarboxylic acid (pK₂=6.75 and pK₁=4.01:exponent difference are 2.74) etc. are mentioned. These reactants can use what hydrogenated the double bond newly generated at the reaction, For example, the 4-methyl- 1, 2-cyclohexanedicarboxylic acid (pK₂=6.74 and pK₁=4.25:exponent difference are 2.49), etc. which hydrogenated the Diels-Alder reaction thing of

isoprene and maleic acid are mentioned.

[0014]In addition, acetalization, ketal-izing, and the carbonic-ester-ized thing are mentioned with aldehyde, ketone, and phosgene in alkyl-phosphoric-acid ester and tartaric acid as a compoundable thing.

[0015]The 2nd acid dissociation exponent of an among these more desirable thing is a thing of 6–8, Specifically ****- 1,2-cyclooctanedicarboxylic acid, ****- 1,2-cycloheptanedicarboxylic acid, ****- 1,2-

cyclohexanedicarboxylic acid, ****- 1,2-cyclopentane dicarboxylic acid, ****- 1,2-SHIKUROPE butane dicarboxylic acid, ****- 1,2-cyclopropane dicarboxylic acid, Transformer 1,2-cyclooctanedicarboxylic acid, transformer 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, 4-methyl-1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, The carbon number of transformer 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, 4-methyl-1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, an alkyl chain, or an alkenyl chain is chosen for alkyl or alkenyl succinic acid of 8-18, etc.

[0016]Although the above-mentioned organic dibasic acid forms buffer solution as a salt, it is chosen out of alkali metal salt, ammonium salt, etc. as an opposite salt, and the alkali metal salt of potassium or sodium is chosen preferably.

[0017] Although the content ratio of organic dibasic acid and/or its salt changes with content, such as pyruvic acid, what is necessary is just to contain it 0.001% of the weight or more in the deodorizer of this invention, and it is 0.1 to 50.0% of the weight of a range preferably.

[0018]As for pH (25 **) of the deodorizer of this invention, maintaining at neutrality mostly is preferred, and it is more preferred in respect of a deodorant effect. [of the range of pH(25 **) =6 -8] It is preferred to adjust ratios, such as pyruvic acid and/or glyoxylic acid, organic dibasic acid, and/or its salt, so that it may be set to pH of this range.

[0019]As for the loadings, in order to carry out that make easy volatilization of the liquid deodorizer from the textiles after processing, and it is easy to dry it as an object for textiles deodorization in this invention since it is sterilization and antibacterial properties, ethanol can be blended and 1 to 15 % of the weight and also 2 to 12 % of the weight are preferred. As for ethanol, it is preferred to be able to use denatured ethanol and to use 8-acetylation sucrose denatured ethanol or polyoxyethylene-alkyl-ether sodium sulfate denatured ethanol especially. Water and the sum total of ethanol are occupying 90 % of the weight – 99.5% of the weight of the deodorizer of this invention most preferably.

[0020]A carbon number can contain surface-active agents, such as 1 or an anionic surfactant which it has two, a nonionic surface active agent, a cationic surfactant, or an ampholytic surface active agent, for the alkyl or the alkenyl group of 8-22, and the deodorizer of this invention has an anionic surfactant or a preferred nonionic surface active agent. As an anionic surfactant, the carbon number of alkyl or an alkenyl group is an anionic surfactant of 8-18, Specifically Alkylbenzene sulfonates, alkyl-sulfuric-acid ester salt, The number of ethyleneoxide average addition mols (it is hereafter written as EOp) The polyoxyethylene-alkyl-ether sulfuric ester salt of 1.0-20.0, EOp Polyoxyethylene-alkyl-ether acetate of 1.0-20.0, Dialkyl sulfosuccinate or EOp as the polyoxyethylene alkyl sulfosuccinate of 0-8.0, and a nonionic surface active agent, The carbon number of alkyl or an alkenyl group is a nonionic surface active agent of 8-18, and specifically, In the degree of average sugar condensation, the alkyl glycoside of 1.0-2.0 and EOp The polyoxyethylene alkyl ether of 1.0-40.0, Polyoxyethylene glyceride of 1.0-40.0, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, and mono- long chain alkyl type amine oxide are mentioned for EOp. Also in these surface-active agents, when using it as a deodorizer of the spray type for space. The effect by the perfume which it mentions later that the polymerization of glucose residue which one the alkyl group or alkenyl group of 8-18 added to the place of the 1st place of glucose uses 1.2 - 1.8 alkyl glycoside improves, and a carbon number is preferred. When using it as a deodorizer for textiles, it is preferred that a carbon number uses monoalkyl dimethylamine oxide and fatty-acid-amide propyldimethylamine oxide which have an alkyl group of 8-18.

[0021]As for the loadings in the deodorizer of this invention of these surface-active agents, 0.005 to 10 % of the weight is preferred, and its less than 5 % of the weight is especially preferred, and also it is more preferred to blend by 0.05 to 3% of the weight of concentration as the total quantity of an anionic surfactant and a nonionic surface active agent.

[0022]In this invention, a more suitable deodorant effect can be more preferably acquired for perfume by blending 0.01 to 1% of the weight most preferably 0.005 to 1% of the weight 0.001 to 2% of the weight. Although perfume uses simple substance perfumes, it is preferred to use a compound perfume. As a concrete perfume component which constitutes perfume, as a perfume component with mint system fragrance, besides 1-carvone, 1-menthone, 1-menthol, etc. as natural essential oils, As a perfume component which HAKKAOIRU, peppermint oil, spearmint oil, etc. are mentioned and has citrus system fragrance, As natural essential oils, lemon oil, orange oil, lime oil, grapefruit oil, bergamot oil, lemon grass oil, etc. else [, such as limonene citral, and dihydro MISENORU] are mentioned. As a perfume component with herb system fragrance, methyl salicylate, Timor, Besides 1,8-cineole, linalool, a SHITONE roll, geraniol, a terpineol, camphor, etc., as natural essential oils, Eucalyptus oil, geranium oil, citronella oil, etc. are mentioned, and HINOKIOIRU, SEDA oil, pineapple oil, hiba oil, etc. other than a,b-pinene are mentioned as natural essential oils as a perfume component with the Woody system fragrance.

[0023]1-carvone, geraniol, citral, Timor, 1,8-cineole, peppermint oil, spearmint oil, a lemon grass, and hiba oil among these perfume components, Since it has an antibacterial action, when using it, for example for deodorization of textiles, in order to control generating of the offensive odor by propagation of the bacteria from sebum and a sweat ingredient adhering to textiles, etc., it is especially desirable perfume. The thing in all the perfume components for which the perfume component for which it has said antibacterial action in this invention occupies 10 to 100 % of the

weight especially three to 100% of the weight is preferred.

[0024]As for perfume, it is preferred to blend what was diluted to the compound more than a kind chosen from 2-methyl-2,4-dihydroxybutane, 2-methyl-2,4-dihydroxybutane, dipropylene glycol, and tripropylene glycol.

[0025]In the deodorizer of this invention, as a solubilizing agent, further Low-grade (carbon numbers 3-4) alcohols, such as isopropanol, Aromatic-sulfonic-acid salts, such as a polyhydric alcohol class (carbon numbers 2-12) of ethylene glycol, propylene glycol, glycerin, sorbitol, etc., a p-toluenesulfonic-acid salt, and a m-xylene sulfonate, can be blended. It is preferred to blend edible coloring matter, a thickener, etc. by request, and to blend preservation from decay and antifungal agents, such as methylparaben, a sodium benzoate salt, and the pro cheating on the fare BDN.

[0026] The usual additive agents, such as an antioxidant, an antiseptic, coloring matter, and an ultraviolet ray absorbent, can also be added. Using the deodorizer of this invention, it can respond and the product of a liquid, powder, gel, and various shape of granular ** can be obtained. The deodorizer of this invention can also be used combining other deodorizers.

[0027]A spray type deodorizer is obtained by filling up a spray container with the deodorizer of this invention. As a spray container, for example Fig. 1 of JP,S50-78909,A, It is good to use the accumulator trigger which is excellent in the container with a spray of the mist type 1 time of whose spray volume as shown in Fig. 3 or Fig. 4 is 0.2 ml – about 0.5 ml, liquid lappet tightness as shown in Fig. 1 of JP,H4-37554,U, or the homogeneity of spraying. [0028]The deodorizer of this invention has high safety [as opposed to a human body at neutrality], the spray of it may be carried out to the article which may touch the bodies, such as dress, socks, a carpet, a sofa, a sheet of a car, and a curtain, and a spray may be directly carried out to the body. It may use impregnating with a sheet or a paper napkin. The deodorizer of this invention is applicable to deodorization of the offensive odor in a garbage can, a kitchen garbage, and a refrigerator, the offensive odor of sewage disposal, the offensive odor of a dust disposal plant, the offensive odor of a cattle stall, etc. [0029]

[Effect of the Invention]According to this invention, the high deodorizer of an effect can be obtained low [a deodorizer's own characteristic bad smell] to various malodorous components, such as lower fatty acid, amines, mercaptans with high safety to a human body.
[0030]

[Example](Measurement of a deodorant effect) The deodorant effect was measured, using ammonia of a nitrogen system offensive odor, the methyl mercaptan of a sulfur-systems offensive odor, and the isovaleric acid of lower fatty acid as a malodorous substance.

[0031]First, preparation of an offensive odor reference solution was poured into a 100-ml glass bottle by the deed micro syringe as follows, the offensive odor concentration in a glass bottle was measured with the indicator tube of the gas tech, and it was presupposed that it is blank. Ammonia poured in one microliter of things which diluted the 28% of marketing ammonia solution 3 times at that time. The blank ammonia concentration at that time was about 700 ppm. Methyl mercaptan did 2microL pouring of a commercial methyl mercaptan ampul (1microg/1microL). The blank methyl mercaptan concentration at that time was about 5 ppm. Isovaleric acid did 0.3microL pouring of a commercial reagent as it was. The blank isovaleric acid concentration at that time was about 100 ppm. [0032](Preparation of a deodorizer)

Reference example 1 (preparation of the deodorizer 1)

****- 1, the 2-cyclohexanedicarboxylic acid 15g (0.087 mol), and the 48% potassium hydroxide solution 17g were melted in 50 g of ion exchange water. 4g (0.044 mol) of glyoxylic acid monohydrate was added to the solution, pH (25 **) was adjusted to seven, and with ion exchange water, the whole quantity was 100 g and was evaluated as the deodorizer 1. When the pH change value of this deodorizer 1 was measured by the aforementioned method, it was 0.02 to addition of 0.1N hydrochloric acid aqueous solution.

[0033]Reference example 2 (preparation of the deodorizer 2)

****- 1, the 2-cyclohexanedicarboxylic acid 15g (0.087 mol), and the 48% potassium hydroxide solution 17g were melted in 50 g of ion exchange water. 3.9g (0.044 mol) of pyruvic acid was added to the solution, pH (25 **) was adjusted to seven, and with ion exchange water, the whole quantity was 100 g and was evaluated as the deodorizer 2. When the pH change value of this deodorizer 2 was measured by the aforementioned method, it was 0.02 to addition of 0.1N hydrochloric acid aqueous solution.

[0034]Reference example 3 (preparation of the deodorizer 3)

It 4-methylcyclohexane 1,2-dicarboxylic-acid 16.2g (0.082 mol) Used instead of the ****- 1,2-

cyclohexanedicarboxylic acid 15g of the reference example 1, and also the deodorizer 3 was prepared and evaluated like the reference example 1. When the pH change value of this deodorizer 3 was measured by the aforementioned method, it was 0.03 to addition of 0.1N hydrochloric acid aqueous solution.

[0035]reference example 4 (preparation of the deodorizer 4)

Used the phosphoric acid 8g (0.082 mol) instead of the ****- 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid 15g of the reference example 1, and sodium hydroxide solution was used 48% instead of the potassium hydroxide solution 48%, and also the deodorizer 4 was prepared and evaluated like the reference example 1. When the pH change value of this deodorizer 4 was measured by the aforementioned method, it was 0.03 to addition of 0.1N hydrochloric acid aqueous solution.

[0036]50 mg of the deodorizers 1-4 prepared in one to working example 4 reference example was put into a 100-ml

glass bottle, the offensive odor reference solution of the same quantity as the quantity which asked for the blank was thrown in, and it shook for 20 minutes at the room temperature with the shaker (a part for 120 times/). The offensive odor concentration in a glass bottle was measured with the gas tech indicator tube, and it asked for the deodorization rate according to the following formulas.

Deodorization rate (%) = [(residual concentration in blank concentration-sample)/— blank concentration] x100. [0037]As the comparative example 1, 50 mg of 3.3 % of the weight of glyoxylic acid solution, 50 mg of neutral water solutions which dissolved in 50 mg of 3.9 % of the weight of pyruvic acid solution as the comparative example 2, dissolved ****— 1, the 2—cyclohexanedicarboxylic acid 15g, and the 48% potassium hydroxide solution 17g in ion exchange water as the comparative example 3, and set the whole quantity to 100 g are used. The deodorant effect as well as working example was compared. When the pH change value of the solution (deodorizer) of the comparative examples 1 and 2 was measured by the aforementioned method, it was 0.4 to addition of 0.1N hydrochloric acid aqueous solution.

[0038]moreover — carrying out the spray of the deodorizer 1g to the cheesecloth of 10 cm around, in order to see the smell of the deodorizer itself — five skillful panelists — the existence of an acid smell — 3; — a strong acid smell, 2; acid smell, and 1; — it evaluated faintly in four steps of an acid smell and 0; no odor, and the average value was calculated. The result was summarized in Table 2. [0039]

[Table 2]

		消臭剤	消臭率(%)			布にスプレーした	
		/ AZAI	アンモニア	イソ吉草酸	メチルメルカフ・タン	消臭剤の臭い	
	1	消臭剤1	97	90	80	O	
実施	2	消臭剤2	98	85	60	0. 5	
例	3	消臭剂3	98	91	82	Ο.	
	4	消奧剤4	95	90	80	0	
	1	グリオキシル酸	99	0	82	3	
比較 例	2	ピルピン酸	99	0	63	· 3	
91	3	シスー1,2ーシクロヘキサン シ`カルホ`ン酸カリウム	95	95	11	o	

[0040] Like the result shown in Table 2, the deodorizer of this invention does not almost have a smell in the deodorizer itself, and the high deodorant effect was accepted again to all types, such as ammonia, isovaleric acid, and methyl mercaptan, of offensive odor.

[Translation done.]

			Ta N
	•		